

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>.

C 08 J 9/18  
C 08 F 255/02

⑥日本分類

25(5)H 501-22  
26(3)B 111  
26(3)B 311  
26(3)E 311

⑦日本国特許庁

⑧特許出願公告

昭52-10150

## 特許公報

⑨公告 昭和52年(1977)3月22日

厅内整理番号 7311-37

発明の数 1

(全 5 頁)

1

### ⑩発泡性ポリエチレン樹脂粒子の製造方法

⑪特 願 昭47-33285

⑫出 願 昭47(1972)4月3日  
公 開 昭48-101457

⑬昭48(1973)12月30日

⑭発明者 宮沢信吉

奈良市中登美丘1の4162 E  
-14-303号

同 北森義卿

茨城県猿島郡結和町下辺見1336  
積水結和寮

⑮出願人 積水化成品工業株式会社

奈良市南京終町1の25

### ⑯特許請求の範囲

1 水性媒質中にポリエチレン樹脂粒子を分散せしめて懸濁液となし、該懸濁液中に前記粒子に対して30乃至100重量%のステレン系単量体及び該単量体を重合せしめる触媒とを加えて前記単量体を重合せしめ、次いで得られた樹脂粒子を溶解しないか又は僅かに膨潤せしめるにすぎない発泡剤を含浸せしめることを特徴とする発泡性ポリエチレン樹脂粒子の製造方法。

### 発明の詳細な説明

本発明は発泡性ポリエチレン樹脂粒子の製造方法に関するものであり、更に詳しくは発泡性ポリエチレン樹脂粒子を加熱して予備発泡粒子となし、該粒子を閉鎖し得るが密閉し得ない型窓内に充填し更に加熱することにより任意の成形体を得る際に、高倍率に予備発泡することができる及び成形性の極めて優れた発泡性ポリエチレン樹脂粒子の製造方法に関するものである。

高倍率に予備発泡することのできる発泡性ポリエチレン樹脂粒子を得ようとするには、ポリエチレン樹脂粒子中に易揮発性脂肪族炭化水素から成る発泡剤、例えばニューブタン、ニューベンタン、

iso-ペントン、ジクロロジフルオロメタン等を含ませることが必要である。しかしながらポリエチレン樹脂はガス透過性が大きいため、前記粒子中に前記発泡剤を含有せしめた当初においても高倍率に予備発泡せしめることが難しく、さらに時間の経過と共に発泡剤が散逸し、予備発泡倍率が著しく低下する。例えば発泡剤を含有せしめた当初は高倍率で20倍に発泡した予備発泡粒子が得られるが、24時間経過すると数倍以下のものしか得られないである。したがつて、発泡性ポリスチレン樹脂粒子を製造する際に用いられる、例えば水性媒質中にポリスチレン樹脂粒子を懸濁せしめ、これに少量の前記粒子を溶解せしめる溶剤とを加えて前記粒子中に発泡剤を含浸せしめる方法及び押出装置内でポリスチレン樹脂粒子と発泡剤とを溶融混練した後、細状体に押し出し直ちに冷却切断する方法、等の種々の方法を単に採用することができないのである。

発泡性ポリエチレン樹脂粒子の可塑化された温度における、即ち発泡時における粘弾性の調節及び発泡性ポリエチレン樹脂粒子中に含まれている易揮発性脂肪族炭化水素から成る発泡剤の散逸を防止する手段として、ポリエチレン樹脂を架橋する方法が提案されている。即ち発泡剤を種々の手段を講じて含有せしめた後直ちに放射して架橋せしめる方法及び特公昭45-32622号公報に開示されている発泡剤の含浸と架橋とを懸濁液中で同時にを行う方法等が公知である。かゝる方法によつて得られた架橋された発泡性ポリエチレン樹脂粒子は、発泡剤の散逸をある程度改善されたものであるが、架橋されたことにより耐熱温度(軟化温度)が上昇し、予備発泡する際に、及び成形する際の加熱温度を高く、及び加熱時間を長くすることを要し、又二次発泡力が弱いため充分に各粒子が触着せず、したがつて粗悪な成形体しか得られない欠点があつた。

このような欠点を改良するためにさらに特公昭

2

iso-ペントン、ジクロロジフルオロメタン等を含ませることが必要である。しかしながらポリエチレン樹脂はガス透過性が大きいため、前記粒子中に前記発泡剤を含有せしめた当初においても高倍率に予備発泡せしめることが難しく、さらに時間の経過と共に発泡剤が散逸し、予備発泡倍率が著しく低下する。例えば発泡剤を含有せしめた当初は高倍率で20倍に発泡した予備発泡粒子が得られるが、24時間経過すると数倍以下のものしか得られないである。したがつて、発泡性ポリスチレン樹脂粒子を製造する際に用いられる、例えば水性媒質中にポリスチレン樹脂粒子を懸濁せしめ、これに少量の前記粒子を溶解せしめる溶剤とを加えて前記粒子中に発泡剤を含浸せしめる方法及び押出装置内でポリスチレン樹脂粒子と発泡剤とを溶融混練した後、細状体に押し出し直ちに冷却切断する方法、等の種々の方法を単に採用することができないのである。

発泡性ポリエチレン樹脂粒子の可塑化された温度における、即ち発泡時における粘弾性の調節及び発泡性ポリエチレン樹脂粒子中に含まれている易揮発性脂肪族炭化水素から成る発泡剤の散逸を防止する手段として、ポリエチレン樹脂を架橋する方法が提案されている。即ち発泡剤を種々の手段を講じて含有せしめた後直ちに放射して架橋せしめる方法及び特公昭45-32622号公報に開示されている発泡剤の含浸と架橋とを懸濁液中で同時にを行う方法等が公知である。かゝる方法によつて得られた架橋された発泡性ポリエチレン樹脂粒子は、発泡剤の散逸をある程度改善されたものであるが、架橋されたことにより耐熱温度(軟化温度)が上昇し、予備発泡する際に、及び成形する際の加熱温度を高く、及び加熱時間を長くすることを要し、又二次発泡力が弱いため充分に各粒子が触着せず、したがつて粗悪な成形体しか得られない欠点があつた。

このような欠点を改良するためにさらに特公昭

45-32623号公報による方法が提案された。この方法によればポリエチレン樹脂粒子中にポリスチレン樹脂が均一に含まれたものとされているため発泡剤の散逸を防止することのできる効果を有するものであるが、ポリエチレン樹脂粒子の架橋とスチレン単量体の重合と、さらに発泡剤の含浸とを同時にうため、発泡剤により粘度低下をきたし、これがため重合時間を要し、これを防ぐにはポリエチレン樹脂粒子に対するスチレン系単量体の使用量を20重量%以下に制限され、又ポリエチレン樹脂粒子中で生成したポリスチレン樹脂は上記粘度低下に基き低重合度のものを多々含むものであるから、発泡粒子の気泡が不均一になつたり、二次発泡力が劣り、したがつて成形性の悪いものになる。又常温常圧で気体状のn-ブロパン、n-ブタン、ジクロロテトラルオロフタタン等の発泡剤を使用するとき高圧になり高圧オートクレーブを必要として経済的でない。更にポリエチレン樹脂自体を架橋するものであるから及びスチレン単量体が20%以下に制限されているため必然的に高温成形することを要し、融着の優れた成形体を得ることは困難である等の欠点を有していた。

以上の種々の欠点に鑑み本発明者等は、発泡剤の散逸を防止し從来の発泡性ポリスチレン樹脂粒子の如き高倍率に発泡された予備発泡粒子及びこの粒子を閉鎖し得るが密閉し得ない型窓中で成形する際の優れた成形性或いはポリエチレン樹脂特有の性質を粗害しない発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法について鋭意研究せる結果、スチレン系単量体をポリエチレン樹脂粒子に対して30乃至100重量%の範囲内で使用し、更に前記単量体の重合と発泡剤の含浸とを前後して行うことにより從来の欠点を全て解消し得ることを知見したのである。即ち本発明は、水性媒質中にポリエチレン樹脂粒子を分散せしめて懸濁液となし、該懸濁液中に前記粒子に対して30乃至100重量%のスチレン系単量体及び該単量体を重合せしめる触媒とを加えて前記単量体を重合せしめ、次いで得られた樹脂粒子を溶解しないか又は僅かに膨潤せしめるにすぎない発泡剤を含浸せしめることを特徴とする発泡性ポリエチレン樹脂粒子の製造方法、を要旨とするものである。

本発明方法におけるポリエチレン樹脂は特に制

限されるものではなく、通常一般に市販されている何れの成形用ポリエチレン樹脂を使用することができる。エチレンを主として含む共重合体、即ちエチレンと酢酸ビニルの共重合体、エチレンと5塩化ビニルの共重合体、エチレンとメチルメタクリレートの共重合体も同様に使用される。これらのポリエチレン樹脂は球状、ペレット状等の粒子状態であることを必要とする。その大きさは8乃至30メッシュが好適な範囲である。粒子の大きさが余りにも小さい場合は、発泡剤の散逸も激しく又成形性が粗害されたりし、又大きさが余りにも大きい場合、型通りの成形体を得ることができないので好ましくない。

本発明方法においては上記ポリエチレン樹脂粒子は、水性媒質中に分散されて懸濁液とされる。かかる水性媒質としては、ポリビニルアルコール、メチルセルローズ等の水溶性高分子物質、磷酸カルシウム、ビロ磷酸マグネシウム等の水溶性無機物質等の懸濁剤を水に0.01乃至5重量%分散せしめたものが使用される。このような水性媒質中に上記ポリエチレン樹脂粒子を分散せしめて懸濁液となすことにより、該懸濁液中に加えられるスチレン系単量体及び該単量体の触媒、更に加えられる発泡剤の吸収を均一化せしめることができる。

本発明方法において使用されるスチレン系単量体としては、スチレン単量体又はスチレンを主成分とするスチレン単量体と共重合可能な単量体との混合物、例えばスチレン単量体と2-メチルスチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、ジメチルマレート、ジエチルマレート、ジビニルベンゼン等の単量体との混合物が用いられる。

しかして上記スチレン系単量体の使用量は、ポリエチレン樹脂粒子の重量に対して30乃至100重量%である。

本発明方法ではスチレン系単量体をポリエチレン樹脂粒子に対して上記範囲内で使用することを1つの特徴としている。即ち20重量%以下の場合では発泡性ポリエチレン樹脂粒子中に含有された発泡剤を充分に保持することが困難で、このためポリエチレン樹脂自体を特公昭45-32623号公報に開示されている如く架橋することを要するが、上記範囲内のスチレン系単量体を使用する

ことにより、ポリエチレン樹脂を架橋することなくポリエチレン樹脂粒子中で生成したポリスチレン樹脂により含有された発泡剤の散逸を防止し、発泡剤の保持性が著しく改善され、長時間に亘つて高倍率の予備発泡粒子を得ることができ、さらに成形性の極めて優れたものが得られるという特長を有している。

懸濁液中に加えられるステレン系单量体は一度に全部加えるよりも徐々に加えた方が均一に分散吸収されるので好ましい。懸濁液中に加えられたステレン系单量体は、既に分散されているポリエチレン樹脂粒子中に均一に吸収される。

ステレン系单量体の使用量が100重量%を越えると、ポリエチレン樹脂中に均一に全部吸収されず、吸収されないステレン系单量体がそのまま重合が進行し、ポリスチレン系樹脂粒子が生成するので好ましくない。又多量にステレン系单量体を吸収したポリエチレン樹脂は、ポリエチレン樹脂の特有の性質が失われるので好ましくない。

本発明方法では発泡剤の含浸に先立ちポリエチレン樹脂粒子中に吸収されたステレン系单量体を重合せしめることを必要とする。ステレン系单量体の重合と発泡剤の含浸とを同時に行うと、この発泡剤の粘度低下の効果により低重合度のものが多く生成し気泡状態が粗害されたり、又発泡剤の種類によつては著しく重合が粗害され重合時間が非常に長時間に亘る等の多くの欠点を有するので採用されない。したがつて本発明方法では重合が完了した後、又は重合に影響の及ぼさない重合率が80%を越えた時点で発泡剤が加えられる。

本発明方法でポリエチレン樹脂粒子に吸収されたステレン系单量体を重合せしめる触媒としては、一般にステレン系单量体の懸濁重合用触媒として使用されているものがそのまま使用されるが、その例を挙げると、ベンゾイル・バーオキサイド、ラウロイル・バーオキサイド、ターシャリ・ブチル・バーベンゾエート、ターシャリ・ブチル・バーピバレート等の有機過酸化物、アゾビス・イソブチルニトリル、アゾビス、ジメチルバレノニトリル等のアゾ化合物等である。これらの触媒は単独に、又は2種以上併用してもよい。本発明方法において使用するこれらの触媒は、上記ステレン系单量体に溶解または重合反応に支障の來たすことのない少量の溶剤、例えばトルエン、1・2-ジ

クロルプロパン等に溶解せしめて、ステレン系单量体と同時に、又は別々に懸濁液中に加えられる。

本発明方法においては、ポリエチレン樹脂粒子に発泡性を付与するために発泡剤が用いられる。

5 発泡剤としては、生成したポリスチレン樹脂を含有するポリエチレン樹脂粒子を溶解しないか又は僅かに膨潤せしめるにすぎない性質を持つたもので、常温常圧で気体状若しくは液体状のものが使用される。かゝる発泡剤としてはn-ブロパン、n-ブタン、n-ペンタン、iso-ペンタン、n-ヘキサン、イソブタン、ネオペンタン、イソペンタン等の脂肪族炭化水素類、シクロブタン、シクロペタン等の環式脂肪族炭化水素類、及びメチルクロライド、エチルクロライド、メチレンクロライド、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロメタン等のハロゲン化炭化水素類を挙げることができる。これらの発泡剤は単独に及び2種以上混合して、特に常温常圧で気体状のn-ブタン、エチルクロライド、ジクロロジフルオロメタン等を混合して用いるとき高倍率に発泡することができる。発泡剤の使用量は生成したポリエチレン樹脂粒子に対して3乃至20重量%が最適である。

10 20 25 30 35 40 本発明方法では均一に分散したポリスチレン樹脂を内在したポリエチレン樹脂粒子に発泡剤を含浸せしめるにすぎないものであるから、重合或いは架橋する際のように高温度下で行う必要が全くなく40乃至60℃の温度でも充分に含浸せしめることができる。従つて高圧オードクレープを使用することなく、常温常圧で気体状の発泡剤をも含浸せしめることができる。特公昭45-32623号の実施態様に示されるステレン系单量体の使用量が20重量%以下、特に9重量%では、高倍率に発泡せしめることができるが、保持性が悪く一定期間放置すると発泡剤が散逸し高倍率の発泡粒子を得ることはできないが、本発明方法では30乃至100重量%のステレン系单量体を使用しているため、発泡剤の散逸は少く一定期間放置後でも高倍率の発泡粒子を得ることができる。又ポリエチレン樹脂粒子のみでは、これを発泡すると非常に気泡の粗いものが得られるが、これに気泡安定性のよいポリスチレン樹脂が内部に均一に分散しているので気泡の細いものが得られ

る。

更に本発明方法では、難燃剤、着色剤、帯電防止剤等をステレン系単量体に溶解せしめて用いることができる。

本発明は上述したようにステレン系単量体の重合と発泡剤の含浸とを相前後して別々に行う方法で、且つステレン系単量体をポリエチレン樹脂粒子に対して30乃至100重量%を使用するものであるから、ポリエチレン樹脂粒子を架橋せしめる必要がなく、したがつて耐熱性が向上せず、予備発泡及び成形に際し高温度で行うことを要しない。又発泡剤の含浸は高温高圧下で行う必要がない。更に発泡剤の保持性がよく一定期間放置しても発泡倍率が低下せず、高倍率の発泡粒子を用いて型窩内で成形し成形体となした場合低比重の成形体が得られるものであるから廉価の製品が得られる。更に又気泡安定性のよい及び気泡が細かくなるポリスチレン樹脂が多量に内部に均一に分散されているので、成形体を切断しても切断面の良い成形体が得られる、等の種々の顕著な作用効果を奏するものである。

以下実施例により更に具体的に説明する。

#### 実施例 1

内容積5.6 lの重合用容器に純水2000 g及び懸濁剤としてピロ磷酸マグネシウム9 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.4 gを加えて水性媒質とし、次にこれにポリエチレン樹脂粒子（商品名ミラソンACE-3'0 N 三井ボリケミカル社製）1000 gを懸濁せしめ、攪拌速度を320 r.p.m.にあわせた。別にベンゾイル・バーオキサイド10 gとターシヤリ・ブチル・バーベンゾエート1 gとを1000 gのステレン単量体（前記粒子に対して100重合%）に溶解させて単量体溶液となし、該溶液を85℃の温度に維持しつゝ徐々に滴下し6時間重合を進めた。

ポリエチレン樹脂粒子にあるステレンの重合率がほぼ98%に達したところで冷却して、容器内

温度が60℃になつた時点で300 gのn-ブタンを圧入した。その後約6時間攪拌を継続した後冷却して取出し、酸を加えて懸濁剤を分散した。

得られた粒子を24時間放置した後、沸騰水中に2分間浸漬したところ嵩倍率50倍の予備発泡粒子が得られた。この発泡粒子の中央部付近を切断して内部の気泡状態を調べた結果、1 g当たり80~150個の気泡数を有する微細なものであった。

この発泡粒子を400×400×50 mmの大きさを有する閉鎖し得るが密閉し得ない、及び多数の小孔が穿設された型窩中に充填し、0.8 kg/cm<sup>2</sup>の圧力の水蒸気を前記小孔より注入し、1分間加熱した後、2分間冷却して取出した。得られた成形体の比重は0.020で、外観美麗のものであつた。この成形体を破断したところ粒子内で破断する各粒子が完全に融着したものであつた。

#### 実施例 2

実施例1においてポリエチレン樹脂を商品名ユカロンHE-60 三菱油化製にかえた以外全て実施例1と同一の条件で重合を行つた。得られた粒子嵩倍率4.5倍に発泡し、その気泡の数は1 g当たり60~100個のものであつた。この粒子を実施例1と同一の型窩に充填し0.7 kg/cm<sup>2</sup>の圧力の水蒸気で1分間加熱し、2分間冷却して製品を取り出した。得られた製品の外観は溶融個所もなく又瘤みもない美麗で且つ完全に融着した比重0.022を有するものであつた。

#### 実施例 3

実施例1におけるポリエチレン樹脂粒子を①に代え、その使用量を②に、ベンゾイルバーオキサイド量を③に、ターシヤリ・ブチル・バーベンゾエートの使用量を④に、ステレン単量体の使用量を⑤に、重合時間を⑥時間に、変更した以外全て実施例1と同一の操作を行つた。

変更した①~⑥に従つて実験した結果を、その変更数値と共に第1表に示す。

第 1 表

実施例 変更数	3	4	5	6
①	ノバテックL 三菱化成製	ユカロン HE-60 三菱油化製	ユカロン HE-60 三菱油化製	ユカロン HE-60 三菱油化製
②	1200g	1400g	1600g	900g
③	8g	6g	4g	11g
④	0.8g	0.6g	0.4g	1.1g
⑤	800g	600g	400g	1100g
⑥	6時間	5時間	4時間	6.5時間
②に対する⑤の量	6.6.7重量%	4.4.4重量%	2.5重量%	1.2.2.2重量%
沸騰水中に2分間 浸漬した発泡倍率	3.5倍	2.5倍	3倍	4.5倍
1ml中の気泡数	60~100	60~120	20~130	70~90
成形体の状態	融着・外観 良	融着・外観 良	成形不能	融着・外観 良
3日経過後の発泡 倍率	3.2倍	2.4倍	発泡せず	4.0倍
重合体粉末の生成 量	0.8重量%	0.5重量%	0.2重量%	2.2重量%

この表から明らかなようにポリエチレン樹脂粒子に対してステレン単量体の使用量を30重量%

泡倍率が高く、成形もよく、又重合体粉末生成量の少いものであつた。

以下にすると発泡することができず、したがつて成形することができず、又100重量%を超える

30と生成粉末量が多くなり、したがつてこの生成粉

⑥引用文献

末重合体を除く工程を要する欠点がある。これにてし30乃至100重量%にある本願発明は、発

特公昭44-2469

特公昭44-19382